

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
(11) KOKAI PATENT NO. SHO 51[1976]-119089

(43) Publication Date: October 19, 1976

(51) Int. Cl.²: C08B 3/16

C08B 3/24

(52) Japanese Cl.: 26(1)B211

Sequence Nos. for Office Use: 7253 45

No. of Inventions: 1 (Total of 5 pages)

Examination Request: Not requested

(21) Application No.: Sho 50[1975]-43379

(22) Application Date: April 11, 1975

METHOD FOR THE MANUFACTURE OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT CELLULOSE
MIXED ESTER

Inventor: Isamu Iwami
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Inventor: Teruo Katayose
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Inventor: Koichi Horiguchi
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Inventor: Masami Yamaguchi
Asahi Dow K.K.
1-3-1 Yako
Kawasaki-ku, Kawasaki
Kanagawa

Applicant: Asahi Dow K.K.
1-1-2 Yuraku-cho
Chiyoda-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

CLAIM

A method for the manufacture of a low-molecular-weight cellulose mixed organic acid ester, characterized by heating cellulose acetate with a saturated or unsaturated organic acid of 3 or more carbon atoms in the presence of an acid catalyst, with removal of the resulting acetic acid from the reaction system, to obtain a cellulose mixed organic acid ester having a molecular weight smaller than that of the starting cellulose acetate.

DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

The present invention concerns a method for the manufacture of low-molecular-weight cellulose mixed esters, and more specifically concerns a method for the manufacture of cellulose mixed organic acid esters having a lower molecular weight than the starting material by simultaneous molecular-weight lowering and mixed esterification of cellulose acetate used as the starting material.

Low-molecular-weight cellulose organic acid esters have excellent properties such as solubility, miscibility, flowability, etc., and have been used widely in coatings, etc.

The conventional method for the manufacture of low-molecular-weight cellulose mixed organic acid ester involves acid hydrolysis of the main chain of high-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters. However, in this case, the reaction involves not only the main chain hydrolysis, but also the hydrolysis of the pendent ester portion; thus, for obtaining low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters with the desired degree of polymerization and degree of substitution, delicate reaction control is required, and it is difficult to obtain low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters with a high degree of substitution (the degree of substitution is the value of the average number of substitutions of the three hydroxy groups per anhydrous glucose constituting cellulose.) Also, the fact that the high-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters used as the starting material is more expensive than single esters is another drawback of the conventional process. For example, cellulose acetate butyrate is prepared using expensive butyric anhydride or acetic butyric anhydride, thus it is more expensive than the case of cellulose acetate using the less expensive acetic anhydride.

Also, low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters with a high degree of substitution can be obtained if cellulose that had been pretreated for molecular-weight lowering is subjected to mixed esterification. Although this would solve the above problems somewhat, lowering the molecular weight of cellulose itself is a problem, and in esterification, expensive reagents are needed, thus there is no special industrial advantage.

It is an objective of the present invention to overcome the above problems and to provide an industrially advantageous method for the manufacture of low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters starting from cellulose acetate that is inexpensive and readily available on an industrial scale.

Cellulose acetate has been produced on a large scale for films, fibers, and plastics, and is inexpensive, compared with other cellulose esters; thus, if it can be used as the starting material for low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters, its industrial value will be extremely high. However, there have not been any practical methods using it.

It has been known that mixed esters can be obtained by heating cellulose acetate with butyric acid containing a small amount of water. For example, in J. Am. Chem. Soc., 74, 4105 (1952), cellulose acetate is heated in 95% butyric acid for the introduction of butyryl groups. However, in this case, the butyryl group content in the product is very small, and a fatal drawback is significant lowering of the degree of substitution, thus using this process for obtaining low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters is not very practical.

As a result of intense investigation of an industrially advantageous method for making low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters, we have discovered that by reacting cellulose acetate with an organic acid in the presence of an acid catalyst, with removal of the by-product acetic acid from the reaction system, simultaneous mixed esterification and molecular weight lowering proceed rapidly without lowering the degree of substitution. The present invention is based on this discovery.

Namely, the present invention concerns a method for the manufacture of a low-molecular-weight cellulose mixed organic acid ester, characterized by heating cellulose acetate with a saturated or unsaturated organic acid of 3 or more carbon atoms in the presence of an acid catalyst, with removal of the resulting acetic acid from the reaction system, to obtain a cellulose mixed organic acid ester having a molecular weight smaller than that of the starting cellulose acetate.

In the method of the present invention, the effects obtained by carrying out the reaction with removal of acetic acid from the reaction system include not only the desirable shift of equilibrium, but also the reaction proceeding in an essentially anhydrous state, thus acidolysis of the ester part and hydrolysis of the main chain glycoside bonds occur. However, it is not certain how these effects are displayed.

There are no specific limitations on the degree of polymerization and degree of substitution of cellulose acetate used as the starting material of the present invention. The degree of substitution of the cellulose acetate starting material can be chosen according to the degree of substitution desired for the low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters. With a degree of substitution below 2, products have a high moisture absorption, while with a degree of substitution above 2.5, the starting material has a low solubility in organic acids, thus a solvent is often needed to carry out the reaction, so a degree of substitution in the range of 2-2.5 is practical. However, a degree of substitution below 2 or above 2.5 can be used for special applications such as hydrophilic coatings, solvent-resistant coatings, etc.

Various saturated and unsaturated acids can be used for the organic acids in the present invention, while especially preferred are carboxylic acids of 3-6 carbon atoms, e.g., saturated acids such as propionic acid, butyric acid, valeric acid, etc.; unsaturated acids such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, sorbic acid, etc. In the case of long-chain fatty acids of 7 or more carbon atoms and aromatic organic acids, their incorporation into the mixed esters is smaller than that of acids of 3-6 carbon atoms.

When the cellulose acetate starting material is insoluble in organic acids or a low viscosity is desired for the reaction systems, solvents may be added as desired. The solvents may be any substances that dissolve or swell the cellulose acetate starting material and have no adverse effects on the reaction, e.g., hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, ethers, ketones, amides, sulfoxides, etc., and mixtures thereof. Water and alcohols result in a reduced degree of substitution, thus they are not favored.

Any acids that can stably remain in the reaction system under the conditions of removing acetic acid from the reaction system can be used as acid catalysts, e.g., sulfuric acid, perchloric acid, sulfonic acids, zinc chloride, etc. The amount of the acid catalysts used should be 0.1-5% (wt%, same hereafter) in terms of concentration in the reaction system. The reaction may proceed even below 0.1% or above 5%, but below 0.1%, the reaction is too slow and above 5%, it is not preferred economically.

Compositions can vary widely. Excluding the cation exchange resins, practical compositions contain 5-50% of cellulose acetate and 95-50% of an organic acid. A portion of the organic acid may be replaced by a solvent.

The reaction is carried out by heating cellulose acetate with an organic acid in the presence or absence of a solvent for cellulose acetate and in the presence of an acid catalyst with removal of acetic acid from the reaction system. The reaction temperature should be above 30°C, preferably 60-150°C. At a reaction temperature below 30°C, the reaction is slow, thus not practical. A reaction above 150°C results in severe discoloration, thus not favored.

The acetic acid removal from the reaction system can be done by carrying out the reaction at a temperature at which acetic acid can be removed under ambient pressure or with a combination of vacuum and a temperature at which acetic acid can be removed. The acetic acid removal may accompany removal of a portion of the organic acid or solvent. Such a loss of organic acid or solvent can be replenished as the reaction proceeds.

The reaction time varies according to various factors such as the type and amount of catalysts, reaction temperature, etc., and the reaction is continued until the desired molecular weight is achieved.

Under the conditions of the present invention, since moisture is removed from the reaction system during the reaction, the reaction proceeds essentially in an anhydrous state, thus moisture tolerance at the beginning is as high as 5% without any adverse effects and in general drying and dehydration of raw materials are not necessary.

Next, specific examples of the present invention are illustrated. However, the present invention is not limited to such examples.

APPLICATION EXAMPLE 1

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g in acetone at 30°C) and 135 g of propionic acid were added; the resulting mixture was heated at 80°C for complete dissolution, treated with 5 g of p-toluenesulfonic acid, and heated at 80°C/50 mm Hg for 2 h with continuous removal of the by-product acetic acid from the reaction system. The reaction mixture was poured into a large amount of water, filtered, washed with water until the filtrate was neutral, and dried in vacuo at 80°C for 10 h.

Analysis of the product according to ASTM D-871 showed an acetyl degree of substitution of 1.70, propionyl degree of substitution of 0.69, and limiting viscosity in acetone at 30°C (hereafter referred to simply limiting viscosity) of 0.2 dL/g.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

Application Example 1 was repeated without removal of acetic acid from the system under ambient pressure. The product showed an acetyl degree of substitution of 2.15, propionyl degree of substitution of 0.21, and limiting viscosity of 0.47.

APPLICATION EXAMPLE 2

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of butyric acid were added; the resulting mixture was heated at 80°C for complete dissolution, treated with 5 g of p-

toluenesulfonic acid, and heated at 80°C/50 mm Hg for 2 h with removal of the by-product acetic acid from the reaction system, then the product was purified similarly as in Application Example 1. The product showed an acetyl degree substitution of 1.67, butyryl degree of substitution of 0.72, and limiting viscosity of 0.19 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 3

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 1.85, limiting viscosity 1.10 dL/g) and 125 g of butyric acid were heated at 60°C for dissolution.

After the dissolution, 1 g of a 70% perchloric acid aqueous solution and 10 g of butyric acid were added and heated at 60°C/15 mm Hg for 1 h with continuous removal of acetic acid from the reaction system.

The product was purified similarly as in Application Example 1. The product had an acetyl degree of substitution of 1.63, butyryl degree of substitution of 0.19, and limiting viscosity of 0.14 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 4

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.70, limiting viscosity 1.23 dL/g) and 200 g of butyric acid were heated at 60°C, treated with 2 g of sulfuric acid, and heated at 80°C/50 mm Hg for 2 h with removal of the by-product acetic acid. After neutralization of sulfuric acid by adding magnesium sulfate, the product was purified similarly as in Application Example 1. The product had an acetyl degree of substitution of 2.18, butyryl degree of substitution of 0.47, and limiting viscosity of 0.21 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 5

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of butyric acid were heated at 140°C for complete dissolution, treated with 5 g of zinc chloride, and heated at 140°C under ambient pressure for 30 min with continuous removal of the by-product acetic acid. The product was purified similarly as in Application Example 1. The product had an acetyl degree of substitution of 2.01, butyryl degree of substitution of 0.36, and limiting viscosity of 0.25 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 6

In a 300-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of butyric acid were added; the resulting mixture was heated at 50°C for complete dissolution, treated with 5 g of p-

toluenesulfonic acid, and heated at 50°C/10 mm Hg for 10 h with continuous removal of the by-product acetic acid from the reaction system. The reaction mixture was purified similarly as in Application Example 1. The product showed an acetyl degree of substitution of 1.67, butyryl degree of substitution of 0.71, and limiting viscosity of 0.17 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 7

In a 500-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of chlorobenzene were added; the resulting mixture was heated at 100°C for swelling, treated with 200 g of oleic acid and 5 g of p-toluenesulfonic acid, and heated at 100°C/320 mm Hg for 2 h with continuous removal of the by-product acetic acid from the reaction system. The reaction mixture was poured into a large amount of ethanol, filtered, washed with ethanol then water twice, and dried at 80°C in vacuo for 10 h. The product showed an acetyl degree of substitution of 2.21, oleyl degree of substitution of 0.15, and limiting viscosity of 0.13 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 8

In a 500-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of chlorobenzene were added; the resulting mixture was heated at 60°C for swelling, treated with 120 g of methacrylic acid, 1 g of hydroquinone, and 5 g of p-toluenesulfonic acid, and heated at 60°C/15 mm Hg for 7 h with continuous removal of the by-product acetic acid from the reaction system. The product was purified similarly as in Application Example 7. The product showed an acetyl degree of substitution of 2.03, methacryloyl degree of substitution of 0.53, and limiting viscosity of 0.21 dL/g.

APPLICATION EXAMPLE 9

In a 500-mL glass reactor fitted with a stirrer, 15 g of cellulose acetate (degree of substitution 2.40, limiting viscosity 1.15 dL/g) and 135 g of chlorobenzene were added; the resulting mixture was heated at 80°C for swelling, treated with 120 g of crotonic acid, 1 g of hydroquinone, and 5 g of p-toluenesulfonic acid, and heated at 80°C/170 mm Hg for 2 h with continuous removal of the by-product acetic acid from the reaction system. The product was purified similarly as in Application Example 7. The product showed an acetyl degree of substitution of 2.01, crotonyl degree of substitution of 0.35, and limiting viscosity of 0.27 dL/g.

According to the method of the present invention, industrially mass-produced inexpensive cellulose acetate is used as the starting material with simultaneous molecular-weight lowering and mixed esterification, with no lowering of the degree of substitution at all.

Thus, different from conventional processes, inexpensive raw material can be used to produce low-molecular-weight cellulose mixed organic acid esters in one simple step. The industrial value of the present invention is very substantial.



...the height of Excellence...

Japanese Kokai Patent No. 51-119089

Translated from Japanese into English
by Phoenix Translations Code No. 51-2550

2110-A White Horse Trail, Austin, TX 78757 Phone: (512) 343-8389,
Toll-free: 877-452-1348, Fax: (512) 343-6721, Email: phoenixtranslations@ev1.net

Customer P.O. No.: None Given



特 許 願 (2)

(2,000円)

後記号なし
昭和50年4月//日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

- 1 発明の名称
低分子量セルロース混合エステル^{コンボク セイキョウ}の製法
- 2 発明者
旭化成工業株式会社^{アサヒ}
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目5番1号^{イワ イサム}
旭 岩 見 男
(他3名)
- 3 特許出願人
旭化成工業株式会社^{アサヒ}
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号^{1番2号}
取締役社長 堀 深^{ホリ フカシ}

4 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 書 副 本 1 通

上記に関する書類送付等一切の御連絡は下記に特許庁
〒100 東京都千代田区有楽町1-12
旭化成工業株式会社 特許部

方式
審査

50 4.11
旭化成工業

50 043379

明 細 書

1. 発明の名称

低分子量セルロース混合エステル^{コンボク}の製法

2 特許請求の範囲

セルロース酢酸エステルを酸触媒の存在下、副生する酢酸を反応系外に除去しつつ、炭素数3以上の飽和もしくは不飽和有機酸と反応させることにより、得られたセルロース~~酢酸~~有機酸混合エステルが出発原料のセルロース酢酸エステルよりも低分子量化されていることを特徴とするセルロース~~酢酸~~有機酸混合エステルの製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は低分子量セルロース混合エステルの製法に関するものであり、詳しくはセルロース酢酸エステルを出発原料とし低分子量化と混合エステル化を同時に進行させ、出発原料より低分子量化されたセルロース~~酢酸~~有機酸混合エステルを製造する方法に関するものである。

低分子量セルロース混合有機酸エステルは溶解性、混和性、流動性にすぐれた特性を示し、コー

①9 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-119089

⑬公開日 昭51.(1976)10.19

⑫特願昭 50-43377

⑭出願日 昭50.(1975)4.11

審査請求 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

7253 45

⑮日本分類

26(1)B211

⑯Int.Cl²

C08B 3/16

C08B 3/24

ティング材料などに広い用途を有する。

従来知られている低分子量セルロース混合有機酸エステルの製法は高分子量セルロース混合有機酸エステルの主鎖を酸により加水分解する方法である。しかし、この場合、主鎖の加水分解だけでなく側鎖のエステル部分の加水分解を伴うので、所望の重合度、置換度を有する低分子量セルロース混合有機酸エステルを得るには微妙な反応制御を要し、特に高置換度の低分子量セルロース混合有機酸エステルを得るのは困難であつた。(なお置換度とは、セルロースの構成単位である無水グルコース単位あたり3個の水酸基のうち平均何個の水酸基が置換されているかを示す値である。)しかも、原料である高分子量セルロース混合有機酸エステルは単一エステルよりも高価であることも従来法の難点の一つである。例えば、セルロース酢酸酪酸エステルは、その製造に高価な無水酪酸または無水酢酸を用いるのが普通であり、安価な無水酢酸を用いるセルロース酢酸エステルの場合と比べて高価になつている。

また、予め低分子量化したセルロースを混合エステル化すれば高置換度の低分子量セルロース混合有機酸エステルを得ることができ、上記難点の一部は解決されるが、セルロースを低分子量化すること自体、問題があり、かつエステル化に際し、高価な試薬を必要とする難点は変わりなく、工業的に特に有利にはならない。

本発明は、工業的に大量生産され安価に入手できるセルロース酢酸エステルを出発原料とし、上記難点を克服し工業的に有利な低分子量セルロース混合有機酸エステルの製法を提供することを目的とする。

セルロース酢酸エステルは繊維、フィルム、プラスチック用として、他のセルロースエステルに比べ大量生産され、価格も安いセルロースエステルであり、これを原料として低分子量セルロース混合有機酸エステルが製造できれば、その工業的価値は非常に高い。しかし、これまで実用的な方法は発表されていない。

セルロース酢酸エステルを少量の水を含む酸

は不飽和の有機酸と反応させることにより、得られたセルロース~~酢酸~~有機酸混合エステルが、低分子量原料よりも低分子量化されていることを特徴とするセルロース酢酸有機酸混合エステルの製法である。

本発明の方法において、酢酸を反応系外に除去しつつ反応を行うことによつて得られる効果の理由については、単に平衡関係の移動が有利に作用するだけでなく、実質的に無水の状態で反応を行うこととなるので、エステル部分の酸交換 (acidolysis) および主鎖のグリコシド結合の酸分解がおこり、これらの諸効果が複合され顕著な効果を示すものと考えられるが、つまびらかでない。

本発明において原料として用いるセルロース酢酸エステルの重合度、置換度については特に限定はなく、所望する生成物の重合度、置換度に応じて選択できるが、置換度が2より小さい場合は生成物の吸湿性が大きくなり、また置換度が2.5より大きい場合は、原料の有機酸に対する溶解性が悪くなり、反応の際、溶剤が必要となる場合が多

中で加熱すると混合エステル化されることは知られている。例えば J. Am. Chem. Soc. 74, 4105 (1952) においては、セルロース酢酸エステルを95% 酢酸中加熱するとブチリル基が導入されることが報告されている。しかし、この場合、生成物中のブチリル基含量は非常に小さく、しかも致命的な欠点として置換度の低下が著しく、この方法を用いて低分子量セルロース混合エステルを製造することは実用に程遠いものがある。

本発明者らは、低分子量セルロース混合エステルを工業的に有利に製造する方法について鋭意研究し、セルロース酢酸エステルを酸触媒の存在下、副生する酢酸を反応系外に除去しつつ有機酸と反応させることにより、置換度の低下をほとんどみることなく混合エステル化、低分子量化が同時に、かつ、速やかに進行することを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はセルロース酢酸エステルを出発原料とし、酸触媒の存在下、副生する酢酸を反応系外に除去しつつ炭素数3以上の飽和もしくは

いので、一般に置換度2~2.5が望ましい。しかし、親水性あるいは耐溶剤性など特殊な性質を目的とする場合は、置換度2以下または置換度2.5以上の原料を使うこともできる。

本発明において用いる有機酸としては、各種の飽和酸、不飽和酸を用いることができるが、特に好ましいのは炭素数3~6のカルボン酸であり、例えば、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸等の飽和酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸等の不飽和酸である。炭素数7以上の長鎖有機酸、芳香族有機酸の場合は、混合エステル中に導入される割合が炭素数3~6の場合より小さくなる。

原料のセルロース酢酸エステルが使用する有機酸に不溶の場合、あるいは反応系の粘度を低下させたい場合など都合によつて反応系に溶剤を添加することもできる。溶剤としては原料のセルロース酢酸エステルを溶解もしくは膨潤し、しかも反応を阻害しないのであればよい。例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、ケトン、

アミド、スルホキシドなどである。水およびアルコールは反応速度の低下、置換度の低下をもたらすので好ましくない。

酸触媒としては、酢酸を反応系外に除去する条件下で安定に系内にとどまり、酸として作用するもの、例えば、硫酸、過塩素酸、スルホン酸類、塩化亜鉛などが用いられる。これら酸触媒の使用量は反応系中の酸度として0.1～5%（重量%、以下同じ）が実用上好ましい。0.1%以下あるいは5%以上でも反応は進行するが、0.1%以下では反応速度が実用上おそすぎる場合が多く、5%以上酸触媒を使用することは経済的に好ましくない場合が多い。

仕込組成は広範囲に変えることができるが、酸触媒を除いた組成は、セルロース酢酸エステル5～50%、有機酸95～50%の範囲が実用的であり、有機酸の一部は溶剤によつて置換し得る。

反応は酸触媒の存在下、酢酸を反応系外に除去しつつ、セルロース酢酸エステルを溶剤の存在または存在しない状態で有機酸と加熱することによ

きく、仕込時において5%までの水分の存在は障害にならず、仕込時の諸原料を予め乾燥、脱水することは一般に不要である。

次に実施例によつて本発明の具体例を示すが、本発明はこれによつて限定されるものではない。
実施例1

セルロース酢酸エステル（置換度2.40、極限粘度（アセトン中、30℃）1.15 dl/g）、プロピオン酸135gを攪拌機付の300mlガラス製反応器中に入れ、80℃で完全に溶解させた。溶解後、p-トルエンスルホン酸5gを添加し、80℃において50mmHgの減圧下で、生成する酢酸を連続的に系外に除去しながら2時間反応させた。反応後、内容物を大量の水に注ぎ、生成物を析出させ、ろ過し、ろ液が中性になるまで水洗した後、真空乾燥機中、80℃、10時間乾燥した。

得られた生成物はASTM D-817により分析した。分析値はアセチル基置換度1.70、プロピオニル基置換度0.69であり、アセトン中、

特開昭51-119089(3)
つておこなわれる。反応温度は30℃以上が好ましく、特に60～150℃の範囲が好ましい。30℃以下では反応の進行は緩慢であり、150℃以上では着色が顕著になり、好ましくない。

反応系からの酢酸の除去は、常圧下で酢酸が除去されるような反応温度で反応させるか、あるいは酢酸が除去されるような適当な減圧度と温度の組合せの下で反応させることによつて達成される。なお、酢酸除去に際し、有機酸もしくは溶剤の一部が反応系から留去されても差支えない。もし、必要があれば、有機酸もしくは溶剤を反応系に追加し溜去分を補充しながら反応をおこなつてもよい。

反応時間は触媒の種類、量および反応温度など種々の因子によつて異なるので、一義的に決められない。要は所望する分子量に低下するまで反応を継続させればよい。

なお、本発明の条件では、水分は反応中に系外に除去され実質的に無水の状態で反応が進行するので、仕込時の反応系中の水分含量の許容度が大

30℃での極限粘度（以下の実施例では単に極限粘度とする）0.2 dl/gであつた。

比較例1

酢酸を系外に除去することなく、常圧下で反応をおこなわせた他は実施例1と同様に実験した。生成物はアセチル基置換度2.15、プロピオニル基置換度0.21であり、極限粘度0.47であつた。
実施例2

セルロース酢酸エステル（置換度2.40、極限粘度1.15 dl/g）15g、酪酸135gを攪拌機付の300mlガラス製反応器中に入れ、80℃で完全に溶解させた。溶解後、p-トルエンスルホン酸5gを添加し、80℃において、50mmHgの減圧下で、生成する酢酸を連続的に系外に除去しながら2時間反応させた。生成物の精製は実施例1と同じ方法で行つた。生成物はアセチル基置換度1.67、ブチリル基置換度0.72であり、極限粘度0.19 dl/gであつた。

実施例3

セルロース酢酸エステル（置換度1.85、極限

粘度 1.10 dl/g) 1.5 g、酪酸 1.25 g を攪拌機付 300 ml ガラス製反応器により 60°C で溶解させた。

溶解後、70%過塩素酸水溶液 1 g と酪酸 10 g との混合液を添加し、60°C、1.5 mm Hg の減圧下で酢酸を連続的に系外に除去しつつ 1 時間反応させた。

生成物の精製は実施例 1 と同じ方法でおこなった。生成物はアセチル基置換度 1.63、ブチリル基置換度 0.19 であり、極限粘度は 0.14 dl/g であつた。

実施例 4

セルロース酢酸エステル（置換度 2.70、極限粘度 1.23 dl/g）1.5 g、酪酸 200 g を攪拌機付 300 ml 容ガラス製反応器中に入れ、80°C に加熱した後硫酸 2 g を加え、80°C、50 mm Hg の減圧下で生成する酢酸を系外に除去しつつ 2 時間反応させた。酢酸マグネシウムを添加し硫酸を中和した後実施例 1 と同じ方法で生成物を精製した。生成物はアセチル基置換度 2.18、ブチリル

基置換度 0.71、極限粘度 0.17 dl/g であつた。

実施例 7

セルロース酢酸エステル（置換度 2.40、極限粘度 1.15 dl/g）1.5 g、クロルベンゼン 135 g を攪拌機付の 500 ml ガラス製反応器中に入れ、100°C で膨潤させた後、オレイン酸 200 g、p-トルエンスルホン酸 5 g を添加し、100°C において、320 mm Hg の減圧下で生成する酢酸を系外に除去しながら 2 時間反応させた。反応後大量のエタノール中に注ぎ、濾過により生成物を単離し、エタノール、水で交互に 2 回ずつ洗浄した後、80°C、10 時間減圧乾燥した。生成物はアセチル基置換度 2.21、オレイル基置換度 0.15、極限粘度 0.13 dl/g であつた。

実施例 8

セルロース酢酸エステル（置換度 2.40、極限粘度 1.15 dl/g）1.5 g、クロルベンゼン 135

基置換度 0.47 であり、極限粘度 0.21 dl/g であつた。

実施例 5

セルロース酢酸エステル（置換度 2.40、極限粘度 1.15 dl/g）1.5 g、酪酸 135 g を攪拌機付の 300 ml 容ガラス製反応器中に入れ、140°C で完全に溶解させた。溶解後塩化亜鉛 5 g を添加し、140°C において、常圧下で生成する酢酸を連続的に系外に除去しながら 30 分間反応させた。生成物の精製は実施例 1 と同じ方法で行つた。生成物はアセチル基置換度 2.01、ブチリル基置換度 0.36 であり、極限粘度 0.25 dl/g であつた。

実施例 6

セルロース酢酸エステル（置換度 2.40、極限粘度 1.15 dl/g）1.5 g、酪酸 135 g を攪拌機付 300 ml 容ガラス製反応器中に入れ、50°C で溶解させた。溶解後、p-トルエンスルホン酸 5 g を添加し、50°C において、10 mm Hg の減圧下で生成する酢酸を連続的に系外に除去しながら 10 時間反応

させた。生成物の精製は実施例 1 と同じ方法で行つた。生成物はアセチル基置換度 1.67、ブチリル基置換度 0.71、極限粘度 0.17 dl/g であつた。

実施例 9

セルロース酢酸エステル（置換度 2.40、極限粘度 1.15 dl/g）1.5 g、クロルベンゼン 135 g を攪拌機付の 500 ml ガラス製反応器中に入れ、80°C で膨潤させた後、クロトン酸 120 g、ハイドロキノン 1 g、p-トルエンスルホン酸 5 g を添加し、80°C において、170 mm Hg の減圧下で、酢酸を連続的に除去しながら 2 時間反応させた。生成物の精製は実施例 7 と同じ方法で行つた。生成物はアセチル基置換度 2.01、クロトニル基置換度 0.35、極限粘度 0.27 dl/g であつた。

本発明の方法によれば、工業的に大量生産され

特開 昭51-119089(5)

安価なセルロース酢酸エステルを出発原料とし、低分子量化と混合エステル化を同時に行うことができ、しかもその際、遊換度の低下がほとんどおこらない。

したがって従来法と異なり安価な原料を用いることができ、且つ簡易な方法で一段で低分子量化されたセルロール混合有機酸エステルを製造でき、本発明の工業的価値は非常に大きい。

5. 前記以外の発明者

カワサキケンカワサキタマコウ
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭ダウ株式会社内

同 上

同 上

カダヨセテルメ
片寄照雄

ホリグチコウイチ
堀口幸一

ヤマグチマサミ
山口昌美

特許出願人 旭ダウ株式会社